

JP 99/01017

ESTU

PCT/JP 99/01017 5

19.03.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 06/03/99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 9月30日

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第292987号

出 願 人  
Applicant (s):

日本ゼオン株式会社

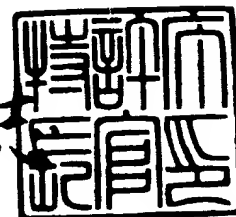
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 3月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3011937

【書類名】 特許願

【整理番号】 ZE698

【提出日】 平成10年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 3/00

【発明の名称】 共役ジエンの重合防止剤、重合防止方法、及び重合防止性組成物

【請求項の数】 3

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市児島塩生字新浜 2 7 6 7 - 1 日本ゼオン株式会社水島支社内

    【氏名】 浮田 啓三

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市児島塩生字新浜 2 7 6 7 - 1 日本ゼオン株式会社水島支社内

    【氏名】 小野寺 優子

【特許出願人】

    【識別番号】 000229117

    【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

    【代表者】 中野 克彦

【代理人】

    【識別番号】 100093528

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西川 繁明

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9104617

【書類名】 明細書

【発明の名称】 共役ジエンの重合防止剤、重合防止方法、及び重合防止性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子中に NO ラジカル (NO $\cdot$ ) をもつ化合物、及び NO ラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物 (a) と、リン含有化合物 (b) との組み合わせからなる共役ジエンの重合防止剤。

【請求項 2】 重合防止剤として、分子中に NO ラジカル (NO $\cdot$ ) をもつ化合物、及び NO ラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物 (a) と、リン含有化合物 (b) とを存在させることを特徴とする共役ジエンの重合防止方法。

【請求項 3】 分子中に NO ラジカル (NO $\cdot$ ) をもつ化合物、及び NO ラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物 (a) と、リン含有化合物 (b) と、共役ジエンとを含有する重合防止性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、共役ジエンの重合防止剤に関し、さらに詳しくは、共役ジエン、共役ジエンを含有する炭化水素混合物、共役ジエンを含有する不飽和オレフィン系炭化水素混合物、共役ジエンを含有する単量体混合物などを処理、貯蔵などする際に、共役ジエンの (共) 重合を防止するための重合防止剤に関する。また、本発明は、このような重合防止剤を用いた共役ジエンの重合防止方法、重合防止剤と共役ジエンとを含有する重合防止性組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

共役ジエン、共役ジエンを含有する炭化水素混合物 (例えば、C4 炭化水素留分及び C5 炭化水素留分)、共役ジエンを含有する不飽和オレフィン系炭化水素

混合物（ガス及び液体分解操作の後のオレフィン系炭化水素化合物の回収工程での混合物）、共役ジエンを含有する単量体混合物（例えば、合成ゴム製造用の単量体混合物）などは、例えば、蒸留、抽出蒸留、抽出、向流抽出、水素処理、水素化精製、熱処理、その他の類似の処理、処理前の予熱、あるいは貯蔵、移送、加工などをする際に、共役ジエンの重合及び／または共役ジエンと他の共重合可能な不飽和化合物との共重合が起こりやすい。

## 【0003】

例えば、C4炭化水素留分やC5炭化水素留分などの共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、抽出蒸留を含む蒸留工程により精製共役ジエンを分離するプロセスにおいて、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーが生成しやすい。より具体的に、従来、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの共役ジエンを含有する炭化水素混合物から精製共役ジエンを分離回収する方法として、抽出蒸留を含む各種蒸留法を組み合わせたプロセスが採用されている。

## 【0004】

炭化水素のスチームクラッキングやその他の高温処理によりエチレンを製造する際に、C5炭化水素留分が副生する。C5炭化水素留分は、通常、25～70℃の沸点範囲を持ち、飽和度の異なる各種のC5炭化水素が含まれており、さらに、ある種のC4炭化水素やC6炭化水素が含まれることもある。C5炭化水素留分には、一般に、n-ペンタン、イソペンタン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、イソプレン、トランス-1,3-ペンタジエン、シス-1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、2-ブチン、イソプロペニルアセチレン、イソプロピルアセチレン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロペンタジエンなどが含まれている。C5炭化水素留分からイソプレンを回収するに当たり、これら各種炭化水素類の中でも、2-ブチン、イソプロペニルアセチレンなどのアセチレン類及びシクロペンタジエンは、微量でもイソプレン中に含まれると、イソプレンの重合反応を抑制するので、可能な限り除去する必要がある。

## 【0005】

従来より、C5炭化水素留分から重合級の高純度イソプレンを回収する方法と

して、各成分の沸点の差を利用した蒸留操作と、各種溶媒に対する溶解度の差を利用した抽出蒸留操作とを適当に組み合わせた蒸留工程が採用されている。例えば、特公昭47-41323号公報には、(1) C5炭化水素留分から第1の抽出蒸留工程で、ペンタン類、ペンテン類などのイソブレンより溶媒に対する溶解度の低い物質(難溶解性炭化水素)をラフィネートとして除去し、(2) 一方、第1の抽出蒸留工程で抽出されたイソブレン及びイソブレンより溶媒に対する溶解度の高い物質(易溶解性炭化水素)を含むエクストラクトから、高沸点物除去蒸留工程により、シクロペンタジエンの大部分と、シクロペンテン、シクロペンタン、1, 3-ペンタジエンなどの高沸点物を除去し、(3) 次に、少量存在するシクロペンタジエン及びイソプロピルアセチレンなどの易溶解性炭化水素を第2の抽出蒸留工程で除去する方法が開示されている。この方法において、C5炭化水素留分中に、2-ブテン、イソプロピルアセチレンなどが含まれる場合には、これらの除去のために、最終工程または前記諸工程の間のどこかに、低沸点物蒸留工程を設けることができる。

## 【0006】

ナフサ分解油などのC4炭化水素留分には、一般に、プロパン、プロピレン、イソブテン、アレン、n-ブタン、イソブテン、1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1, 3-ブタジエン、メチルアセチレン、1, 2-ブタジエン、ビニルアセチレンなどの各種炭化水素が含まれている。C4炭化水素留分からアセチレン類などの重合阻害物質を含まない重合級の1, 3-ブタジエンを回収するには、通常、沸点差を利用した蒸留工程と抽出蒸留工程とを組み合わせた蒸留工程が採用されている。より具体的に、例えば、(1) C4炭化水素留分から第1の抽出蒸留工程により、ブタン類やブテン類などの1, 3-ブタジエンより溶媒に対する溶解度の低い物質をラフィネートとして除去し、(2) 一方、第1の抽出蒸留工程により抽出された1, 3-ブタジエン、及びアセチレン類などの1, 3-ブタジエンより溶媒に対する溶解度の高い物質を含むエクストラクトを第2の抽出蒸留工程に付して、易溶解性炭化水素を除去し、(3) 第2の抽出蒸留工程から得られる1, 3-ブタジエンを含む塔頂成分を第1の蒸留工程に付して、低沸点物を除去し、(4) さらに、第2の蒸留工程により、高沸点

物を除去して、高純度の 1, 3-ブタジエンを回収する方法が知られている。

【0007】

このように、1, 3-ブタジエンやイソプレンなどの共役ジエンを含む炭化水素混合物から高純度の共役ジエンを回収するには、多くの場合、①難溶解性炭化水素の除去と易溶解性炭化水素の除去を目的とする 2 段階の抽出蒸留工程、及び② 2 段階の抽出蒸留工程の間または最終工程として、1 段階以上（通常 2 段階）の沸点差を利用した蒸留工程（分別蒸留工程）とを適宜組み合わせた蒸留工程が採用されている。これらの蒸留工程には、アセチレン類などの重合阻害物質を化学反応により除去する工程などが付加されていることがある。

【0008】

共役ジエンを含有する炭化水素混合物から、抽出蒸留を含む蒸留操作により、精製共役ジエンを分離回収する際に、重合反応が起こりやすく、溶媒可溶性ポリマーや、架橋した溶媒不溶性ポリマーが生成する。溶媒可溶性ポリマーは、ゴム状ポリマーとも呼ばれ、抽出蒸留塔、蒸留塔、熱交換器、配管などの諸装置を汚す。架橋した溶媒不溶性ポリマーは、多孔質不溶性のポリマーであって、その外観からポップコーンポリマーと呼ばれている。このポップコーンポリマーは、共役ジエンの蒸気や液体の存在下に自己増殖し、装置を急速に詰まらせるだけではなく、除去及び制御が極めて困難であるため、特に望ましくない。ポップコーンポリマーは、一旦生成すると、それを種（シード）として、いわば指数的に増殖する。ポップコーンポリマーは、強靱な架橋ポリマーであるため、既知の溶媒に不溶で、しかも加熱しても溶融しない。したがって、ポップコーンポリマーを除去するには、機械的手段によりクリーニングする以外に有効な除去法がない。クリーニングのためには、装置を一時停止して解体し、ポリマーの堆積物を機械的に除去する必要があると共に、経済的な不利は免れない。また、機械的なクリーニングでは、ポップコーンポリマーを完全に除去することができないため、再稼働すると、装置中に残存する微量のポップコーンポリマーが種となって、再びポップコーンポリマーの増殖が始まる。

【0009】

共役ジエンを含有する炭化水素混合物を、抽出蒸留を含む蒸留操作に付して精

製共役ジエンを製造する方法では、気相と液相との共存、適度の操作温度、高いモノマー純度、水分の混入、鉄錆の存在など、重合反応が生じ易い条件が揃っている。したがって、従来より、各種重合禁止剤を使用する方法が提案されているが、それらの重合禁止効果が不十分なため、ゴム状ポリマーやポップコーンポリマーの生成を抑制することが困難で、装置の目詰まりを生じることがあった。重合禁止効果を高めるために、重合禁止剤を多量に用いると、タール状になり、エネルギーの無駄となったり、抽出蒸留の抽出効率が低下するといった問題が生じる。

#### 【0010】

また、ガス及び液体分解操作の後、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、及びこれらの混合物などのオレフィン系炭化水素化合物を回収するプロセスでは、オレフィン系化合物やアセチレン系化合物の水素添加による変換、蒸留、または抽出などにより、各種オレフィン系炭化水素化合物の分離操作などの処理が行われる。これらの処理機器には、共役ジエン等の重合に起因すると推定される堆積物（着き垢）が生成しやすい。このような堆積物が過剰に蓄積すると、装置の熱効率や蒸留塔の分離効率を下げたり、配管詰まりを引き起こす。

さらに、共役ジエンとスチレンなどのビニル芳香族化合物とを含む単量体混合物は、貯蔵中に重合する傾向を示すことが知られている。

#### 【0011】

従来、共役ジエンを含有する石油留分の蒸留装置内での重合を防止するため、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンの存在下にC5炭化水素留分を蒸留する方法が提案されている（特開昭50-112304号公報）。しかし、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミン単独では、重合防止効果が充分ではない。米国特許第3, 371, 124号公報には、SBRの製造工程から排出される少なくとも一種の共役ジエンを含有するモノマーの分別蒸留による回収系において、ポップコーンポリマーの生成を抑制するために、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンとそのシュウ酸塩〔ビス（ジエチルヒドロキシルアミン）オキサレート〕を重合禁止剤として使用する方法が提案されている。シュウ酸塩は、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミンとシュウ酸とを反応させることにより得ることができ

る。しかしながら、シュウ酸は、抽出蒸留塔を腐食するという問題がある。シュウ酸塩単独では、重合防止効果が未だ十分ではない。

## 【0012】

共役ジエンを含有する石油留分を、フルフラール及びフルフラール縮合体を溶媒中に存在させて抽出蒸留する方法が提案されている（特開昭56-81526号公報、特公昭43-20281号公報）。しかし、この方法では、重合禁止効果が不十分であり、抽出蒸留塔、熱交換機、配管などを汚すとともに、ポップコーンポリマーの生成を十分に抑制することができない。

## 【0013】

特開平4-189810号公報には、エステル部分にシクロヘキセニル基を有する（メタ）アクリレート混合物にエポキシ化剤を作用させて、当該シクロヘキセニル環の二重結合をエポキシ化するに当たって、熱重合を防ぐために、分子状酸素含有ガスと共に、〔A群〕ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェニル、フェノチアジン、ピペリジンなどと、〔B群〕リン酸、リン酸カリウムなどのリン含有化合物とを共存させる方法が開示されている。しかし、該公報にA群の代表例として示されているヒドロキノンとB群のリン含有化合物との組み合わせを用いて、共役ジエンを含有する炭化水素混合物の抽出蒸留を行ったところ、十分な重合防止効果を得ることができないことが判明した。

## 【0014】

また、従来より、分子中に安定なNOラジカル（遊離ラジカル）をもつ化合物や、処理条件下で安定なNOラジカルをその場で生成する化合物を、重合防止剤として使用することが提案されている（特開平4-26639号公報など）。しかしながら、これらの化合物単独では、十分な共役ジエンの重合防止効果を得ることができない。

## 【0015】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、共役ジエン、共役ジエンを含有する炭化水素混合物、共役ジエンを含有する不飽和オレフィン系炭化水素混合物、共役ジエンを含有する単量



体混合物などを処理、貯蔵などする際に、共役ジエンの（共）重合を高度の水準で防止するための新しい重合防止剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、このような重合防止剤を用いた共役ジエンの重合防止方法、重合防止剤と共役ジエンとを含有する重合防止性組成物を提供することにある。

#### 【0016】

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、分子中にNOラジカル（NO・）をもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物と、リン含有化合物との組み合わせが、共役ジエンの重合防止剤として極めて顕著な作用効果を示すことを見いだした。

本発明の重合防止剤は、例えば、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことによって精製共役ジエンを分離生成するプロセスにおいて、蒸留工程で使用すると、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの生成を顕著に抑制することができる。本発明の重合防止剤は、共役ジエンを多量に含有する炭化水素混合物などだけではなく、共役ジエンを微量に含む炭化水素混合物などにも極めて有効である。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

#### 【0017】

##### 【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、分子中にNOラジカル（NO・）をもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物（a）と、リン含有化合物（b）との組み合わせからなる共役ジエンの重合防止剤が提供される。

また、本発明によれば、重合防止剤として、分子中にNOラジカル（NO・）をもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物（a）と、リン含有化合物（b）とを存在させることを特徴とする共役ジエンの重合防止方法が提供される。

さらに、本発明によれば、分子中にNOラジカル（NO・）をもつ化合物、及

びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物(a)と、リン含有化合物(b)と、共役ジエンとを含有する重合防止性組成物が提供される。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

## ＜共役ジエン＞

本発明において、共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどを挙げることができる。本発明の重合防止剤は、共役ジエンまたは共役ジエンを含有する混合物に適用することができる。共役ジエンを含有する混合物としては、共役ジエンを含有する炭化水素混合物、共役ジエンを含有する不飽和オレフィン系炭化水素混合物、共役ジエンを含有する単量体混合物などを挙げることができる。

共役ジエンを含有する炭化水素混合物とは、少なくとも一種の共役ジエンを含有する各種炭化水素の混合物である。精製共役ジエンの分離生成の出発原料として使用する共役ジエンを含有する炭化水素混合物は、特に限定されないが、代表的なものとして、前記したイソプレンを含有するC5炭化水素留分、1,3-ブタジエンを含有するC4炭化水素留分などの石油留分を挙げることができる。

## 【0019】

共役ジエンを含有する不飽和オレフィン系炭化水素混合物としては、ガス及び液体分解操作の後、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、及びこれらの混合物などのオレフィン系炭化水素化合物を回収するプロセスでの不飽和オレフィン系炭化水素混合物を挙げることができる。これらの不飽和オレフィン系炭化水素混合物から、水添、蒸留、抽出などの操作により、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエンなどが分離回収される。

共役ジエンを含有する単量体混合物としては、例えば、SBRなどの合成ゴム製造用の単量体混合物を挙げることができる。

本発明の重合防止剤は、上記のもの以外にも、共役ジエンを含有する液体混合物に適用することができる。

## 【0020】

### <抽出蒸留>

本発明の重合防止剤は、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことにより共役ジエンを分離精製するプロセスにおいて、抽出蒸留工程におけるポップコーンポリマーやゴム状ポリマーなどの生成を抑制するのに特に好適である。そこで、以下、抽出蒸留について詳述する。

抽出蒸留を含む蒸留操作としては、単独の抽出蒸留操作または複数の抽出蒸留操作の組み合わせだけでもよいが、多種の炭化水素を含有する炭化水素混合物を出発原料として使用する場合、抽出蒸留操作と沸点差を利用した蒸留操作（分別蒸留操作）とを組み合わせてもよい。

#### 【0021】

抽出蒸留を含む蒸留操作としては、例えば、特開昭47-41323号公報に記載されているC5炭化水素混合物より高純度イソプレンを回収する方法を挙げることができる。より詳細には、該公報には、(1)原料のC5炭化水素混合物を重合禁止剤含有のN-アルキル置換低級脂肪酸アミド溶媒の存在下に抽出蒸留して、イソプレンより難溶解性の炭化水素を除去し、(2)次に、抽出されたイソプレン及びイソプレンより易溶解性の炭化水素を蒸留して、シクロペンタジエンの大部分及びイソプレンより高沸点の炭化水素を除去し、(3)さらに、得られた留分を前記溶媒の存在下に抽出蒸留して、残部のシクロペンタジエン、イソプロピルアセチレン等の易溶解性炭化水素を除去し、(4)前記抽出蒸留に循環する前の溶媒を放散温度が140℃以下となる減圧下で放散処理する高純度イソプレンの回収方法が記載されている。該公報には、その回収方法のフロー図が示されており、本発明の説明上、参考のために援用する。

#### 【0022】

1, 3-ブタジエンを含有するC4炭化水素留分から、抽出蒸留を含む蒸留操作により、精製1, 3-ブタジエンを製造（回収）する方法としては、図1に示す方法を例示することができる。ただし、図1では、全蒸留工程を簡明に示すために、例えば、再沸器、凝縮器、熱交換器、冷却器、ポンプ、各蒸留塔での循環回路などが省略されている。

#### 【0023】

図1に示すように、ガス化したC4炭化水素留分を管21から第1抽出蒸留塔Aの中段階に供給し、N,N-ジメチルホルムアミドなどの抽出溶媒を管45から供給して、第1段目の抽出蒸留を行う。この第1段目の抽出蒸留では、1,3-ブタジエンより抽出溶媒に対する溶解度が小さな炭化水素（プロパン、プロピレン、イソブテン、アレン、n-ブタン、イソブテン、1-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテンなど）からなるラフィネートが、塔頂から管22を経て除去される。ラフィネートの主成分は、ブテン類である。ただし、図示していないが、塔頂からのガスは、凝縮器により凝縮され、一部の液は、還流により塔頂に戻される。第1蒸留塔内の圧力は、通常1~15気圧、塔底温度は、通常100~180℃である。抽出蒸留塔の段数は、適宜設定できるが、C4炭化水素留分を使用する場合には、通常100~300段、多くの場合200段程度である。

## 【0024】

第1蒸留塔Aの塔底からは、1,3-ブタジエン及び1,3-ブタジエンより抽出溶媒に対する溶解度が大きな炭化水素（メチルアセチレン、1,2-ブタジエン、ビニルアセチレンなど）を含む抽出液が取り出され、管23を経てプレ放散塔Bの上部に供給される。プレ放散塔Bでは、炭化水素が部分的に溶媒から放散され、管24を経て、直接、第2蒸留塔Eに送られる。プレ放散塔Bの塔底液は、管25を経て第1放散塔Cの塔頂に供給され、炭化水素が溶媒から放散される。第1放散塔の塔底からの溶媒は、熱交換器で冷却され、第1抽出蒸留塔Aに循環される。第1放散塔の塔頂からの炭化水素の蒸気は、管26及び27を経て圧縮器Dに導かれ、そこで圧縮されてから、管28を経て第2抽出蒸留塔Eの塔底に供給される。プレ放散塔B及び第1放散塔Cは、塔内圧力が通常1~2気圧で、塔底温度がその圧力における溶媒の沸点の条件で操作することができる。

## 【0025】

第2抽出蒸留塔Eには、主として1,3-ブタジエン及び1,3-ブタジエンより抽出溶媒に対する溶解度が大きな炭化水素が供給される。抽出溶媒が管37を経て第2抽出蒸留塔Eの塔頂より数段下の箇所供給される。第2抽出蒸留塔の塔頂の蒸気は、微量の不純物を含む1,3-ブタジエンであり、凝縮器により

還流され、残りの部分は、管 29 を経て第 1 分別蒸留塔 H に送られる。第 2 抽出蒸留塔 E の塔底の主として溶媒からなる液は、最初に管 33 を経てブタジエン回収塔 F に送られ、次いで、管 34 を経て第 2 放散塔 G に送られ、そこで残りの炭化水素が溶媒から放散される。第 2 放散塔 G の塔底からの溶媒は、熱交換により冷却され、管 36 を経て第 1 抽出蒸留塔 A 及び第 2 抽出蒸留塔 E に戻される。第 2 放散塔 G の塔頂の蒸気は、凝縮器により還流され、凝縮されないガスは、管 35 から燃料ガス系へと排出される。第 2 抽出蒸留塔及び第 2 放散塔の操作条件は、それぞれ第 1 抽出蒸留塔及び第 1 放散塔の操作条件と同様である。

#### 【0026】

2 段階の抽出蒸留によっても、いまだ少量の不純物が 1, 3-ブタジエン留分中に存在するので、これらの不純物を分別蒸留により除去する。第 1 分別蒸留塔 H では、1, 3-ブタジエンより低沸点の不純物が除去される。第 1 分別蒸留塔 H の塔頂の蒸気は、部分的に凝縮されて還流させられ、そして、残部は、燃料ガス系に送られる。第 1 分別蒸留塔 H の塔底の流れは、管 30 を経て第 2 分別蒸留塔 I に送られる。第 2 分別蒸留塔 I の蒸留物は、管 31 を経て 1, 3-ブタジエン製品として供給される。第 2 分別蒸留塔 I の塔底の流れは、廃液とされる。各分別蒸留塔の操作条件は、塔内圧力が 1~15 気圧で、塔内温度がその圧力における沸点で操作することができる。蒸留塔の段数は、適宜設定できるが、C4 炭化水素留分を使用する場合、通常 50~200 段、多くの場合 100 段程度である。

#### 【0027】

抽出溶媒は、溶媒精製塔 J に送られ、水洗されて精製された溶媒は、管 44 を経て抽出蒸留塔に還流され、水及び廃液は、管 40 を経て、水は管 41 から排出され、廃液は管 43 から排出される。

このように、C5 炭化水素留分及び C4 炭化水素留分から共役ジエンを分離・回収するには、①難溶解性炭化水素の除去と易溶解性炭化水素の除去を目的とする 2 段階の抽出蒸留工程、及び② 2 段階の抽出蒸溜工程の間または最終工程として、通常 2 段階の沸点差を利用した分別蒸留工程とを適宜組み合わせた蒸留工程が採用されている。

## 【0028】

抽出溶媒としては、共役ジエンを溶解抽出することができる溶媒であって、アミド化合物、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N-ホルミルモルホリンなど共役ジエンの抽出蒸留に関する技術分野で一般に使用されている各種溶媒が使用される。これらの抽出溶媒の中でも、アミド化合物が好ましい。アミド化合物としては、例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-クロロアセトアミド、N-ブロモアセトアミド、ジアセトアミド、トリアセトアミド、プロピオンアミド、ブチルアミド、イソブチルアミド、バレルアミド、イソバレルアミド、ヘキサンアミド、ヘプタンアミド、オクタンアミド、デカンアミド、アクリルアミド、クロロアセトアミド、ジクロロアセトアミド、トリクロロアセトアミド、グリコールアミド、ラクタアミド、ピルボアミド、シアノアセトアミド、2-シアノ-2-ニトロアセトアミド、オキサミド、マロンアミド、スクシンアミド、アジポアミド、マルアミド、d-タルトラミド、N, N-ジメチルアセトン酢酸アミドなどを挙げるができる。これらの中でも、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) が特に好ましい。

## 【0029】

その他の抽出溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、イソブレンサイクリックサルホン、アセトニトリル、アルコール、グリコール、N-メチロールダミン、N-エチルコハク酸イミド、N-メチルピロリドン、ヒドロキシエチルピロリドン、N-メチル-5-メチルピロリドン、2-ヘプテノン、モルホリン、N-ホルミルモルホリン、N-メチルモルホリン-3-オン、スルホラン、メチルカルビトール、テトラヒドロフラン、アニリン、N-メチルオキサゾリドン、N-メチルイミダゾール、N, N'-ジメチルイミダゾリン-2-オン、メチルシアノアセテート、エチルアセトアセテート、エチルアセテート、マロン酸ジメチルエステル、プロピレンカーボネート、メチルカルビトール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

抽出溶媒の使用量は、共役ジエンを含有する炭化水素混合物 100 重量部に対

して、通常、100～1,000重量部、好ましくは200～800重量部である。抽出溶媒は、各抽出蒸留塔（カラム）の炭化水素混合物の供給位置よりも上段の位置から塔内に供給される。

### 【0030】

#### <重合防止剤>

本発明では、共役ジエンの重合防止剤として、分子中にNOラジカルをもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物（a）と、リン含有化合物（b）との組み合わせからなる重合防止剤を使用する。

### 【0031】

化合物（a）としては、例えば、以下のような各種化合物を挙げることができる。

（1）特公昭60-237065号公報に開示されているような立体障害性アミンのニトロキシル化合物（分子中にNOラジカルをもつ化合物）

このニトロキシル化合物（N-オキシルまたはニトロキサイドともいう）は、不対電子を有する遊離ラジカルである。ニトロキシル化合物としては、例えば、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、3-カルバモイル-2,2,5,5-テトラメチル-ピロリジン-1-オキシル、N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-ε-カプロラクタム、3-オキシル-2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザスピロ[5.1.11.2]ヘンエイコサン-21-オン、4-アザ-3,3-ジメチル-4-オキシル-1-オキサスピロ[4.5]デカンまたは2,4,4-トリメチル-2-フェニルオキサゾリジン-3-オキシルなどを挙げることができる。

### 【0032】

（2）特公昭60-237065号公報に開示されているような立体障害性アミンのニトロキシル化合物に対応するヒドロキシルアミン化合物

このヒドロキシルアミン化合物は、重合防止剤を添加した系中で、その場でN

〇ラジカル（遊離ラジカル）を形成する前駆体化合物である。ヒドロキシルアミン化合物としては、例えば、1, 4-ジヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ジ（1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル）セバケートまたはN-（1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル）-ε-カプロラクタムなどを挙げる事ができる。

### （3）亜硝酸塩

亜硝酸ナトリウム（ $\text{NaNO}_2$ ）などの亜硝酸塩は、重合防止剤を添加した系中で、その場でNOラジカルを形成する前駆体化合物である。

#### 【0033】

（4）特公平4-26639号公報に開示されているような安定な遊離ラジカルをもつ窒素酸化物、その場で安定な遊離ラジカルを形成する前駆体化合物など

安定な遊離ラジカル（通常の分光学的方法による静的な系において検定され得るだけ永く存在する遊離のラジカル；半減期が通常1年以上）をもつ窒素酸化物としては、例えば、ジ-*tert*-ブチルニトロオキシド、ピペリジニル-1-オキシ化合物、ピロリジン-1-オキシ化合物、ピロリン1-オキシ化合物などが挙げられる。前記ピペリジニル-1-オキシ化合物としては、例えば、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシ、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシ、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ-1-オキシなどが挙げられる。

その場で安定な遊離ラジカルを形成する前駆体化合物としては、例えば、ニトロン、ニトロソ、チオケトン、ベンゾキノン、ヒドロキシルアミンなどが挙げられる。また、ニトロソフェニルヒドロキシルアミン及びそのアンモニウム塩などが挙げられる。

#### 【0034】

（5）米国特許第3, 371, 124号や特公昭41-17458号公報に開示されているN, N-ジ低級アルキルヒドロキシルアミンと有機酸との反応物

このような反応物としては、例えば、N, N-ジアルキルヒドロキシルアミン



のシュウ酸塩〔ビス(ジエチルヒドロキシルアミン)オキサレート〕、特公昭41-17458号公報に記載されているオキシ酸またはポリカルボン酸のN, N-ジ-低級アルキルヒドロキシルアミン塩を挙げることができる。

N, N-ジ-低級アルキルヒドロキシルアミンの低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが挙げられる。有機酸としては、シュウ酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、アゼライン酸などが挙げられる。

N, N-ジ-低級アルキルヒドロキシルアミン塩の具体例としては、ジエチルヒドロキシルアンモニウムクエン酸塩、ビス(ジエチルヒドロキシルアンモニウム)酒石酸塩、ビス(ジエチルヒドロキシルアンモニウム)アジピン酸塩、ビス-ジブチル-ヒドロキシルアミンセバシン酸塩などを挙げることができる。

#### 【0035】

(6) 特開平4-233905号公報に開示されているN-ヒドロカルビルオキシ置換したヒンダートアミン化合物；特開平4-233906号公報に開示されているフェノチアジンなどの複素環式化合物、及び第1、第2若しくは第3ヒドロキシルアミン化合物；特開平4-233907号公報に開示されているN-オキシカルバモイル置換したヒンダートアミン化合物；特開平4-288302号公報に開示されているN-(1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カプロラクタム、ビス(1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルベンゾエート、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルアクリレートなどのN-OH化合物

#### 【0036】

なお、上記化合物(1)～(6)は、互いに一部重複している場合がある。これらの化合物の多くは、各種モノマーの早期重合防止剤などとして公知のものである。しかしながら、本発明者らの検討結果によれば、これらの化合物は、共役ジエンまたは共役ジエンを含有する混合物の重合防止剤としては、未だ十分では

ないことが判明している。本発明では、前記の如き化合物（a）をリン含有化合物（b）と併用する点に特徴を有する。

リン含有化合物（b）としては、①リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ジホスホン酸、次リン酸、二リン酸、トリポリリン酸、及びメタリン酸からなる群より選ばれるリン酸化合物、②リン酸化合物のエステル化物、③リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、④リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物、及び⑤ホスフィン化合物などが挙げられる。より具体的に、リン含有化合物としては、以下のような化合物を例示することができる。

【0037】

<リン酸化合物>

1. リン酸

【0038】

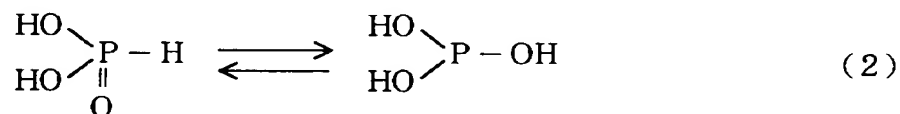
【化1】



2. ホスホン酸（亜リン酸）

【0039】

【化2】

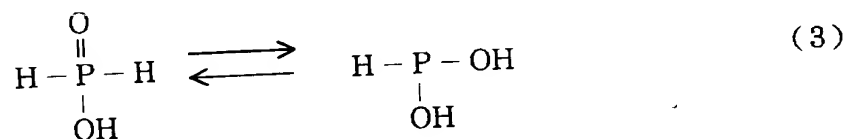


ホスホン酸は、P-H結合を有する酸化数3のリンの二塩基酸（左）である。互換異性体（右）の存在も考えられている。

3. ホスフィン酸（次亜リン酸）

【0040】

【化3】



ホスフィン酸は、酸化数1のリンの一塩基酸である（左）。互換異性体（右）の存在も考えられている。

#### 4. ジホスホン酸（二重リン酸）

【0041】

【化4】



#### 5. 次リン酸

【0042】

【化5】



#### 6. ピロリン酸（二リン酸）

【0043】

【化6】



#### 7. トリポリリン酸（三リン酸）

【0044】

【化7】



#### 8. メタリン酸

【0045】

【化8】



＜リン酸化合物のエステル化物＞

1. リン酸二水素アルキルエステル

【0046】

【化9】



Rとしては、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基などの炭化水素基のみならず、例えば、アルキルフェニル基、ポリエチレンオキシド基、アルキルフェニルポリエチレンオキシド基などの疎水性基も含まれる。この点は、以下の化合物においても同様である。

2. リン酸水素ジアルキルエステル

【0047】

【化10】



3. リン酸トリアルキルエステル

【0048】

【化11】

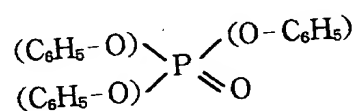


上記以外に、例えば、ホスホン酸ジメチル、ホスホン酸ジエチル、ホスホン酸トリイソプロピル、ホスホン酸トリフェニルなどホスホン酸エステル；メタリン酸エステルなどの各種リン酸化合物のエステルがある。

リン酸化合物のエステル化物の具体例としては、例えば、  
式(12)

【0049】

【化12】



(12)

で表されるトリフェニルホスフェート、

式(13)

【0050】

【化13】



(13)

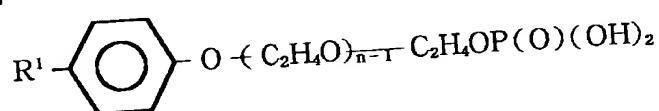
で表されるトリス(ノニルフェニル)ホスファイトが挙げられる。

また、疎水基をもつリン酸化合物のエステル化物としては、各種リン酸エステル系界面活性剤を挙げることができ、それらの中でも、一般に防錆剤として用いられているリン酸エステル系界面活性剤が、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの抑制効果と防錆効果とを合わせもつため、特に好ましい。このようなリン酸エステル系界面活性剤の具体例としては、

式(14)

【0051】

【化14】



(14)

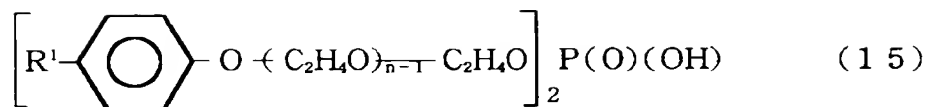
[R<sup>1</sup>は、炭素原子数が通常7~18、多くの場合8~9のアルキル基、nは、平均付加モル数であり、通常1~18、多くの場合2~8である。]

で表されるリン酸二水素アルキルエステル、

式(15)

【0052】

【化15】



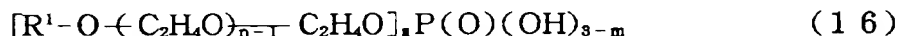
〔R<sup>1</sup>は、炭素原子数が通常 7～18、多くの場合 8～9 のアルキル基、n は、平均付加モル数であり、通常 1～18、多くの場合 2～8 である。〕

で表されるリン酸水素ジアルキルエステル、

式 (16)

【0053】

【化 16】



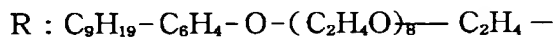
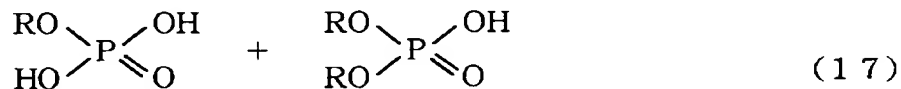
〔R<sup>1</sup>は、炭素原子数が通常 7～18、多くの場合 8～9 のアルキル基、n は、平均付加モル数であり、通常 1～18、多くの場合 2～6 である。m は、1～3 の整数である。〕

で表されるリン酸エステルなどが挙げられる。より具体的に、リン酸エステル系界面活性剤としては、例えば、

式 (17)

【0054】

【化 17】

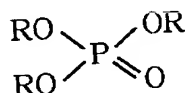


で表されるリン酸エステル混合物（花王製、ラテムル P-909）、

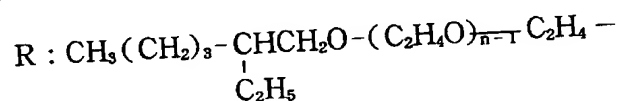
式 (18)

【0055】

【化 18】



(18)



[nは、2～6である。]

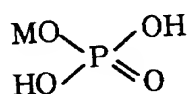
で表されるリン酸トリアルキルエステル（花王製、ペレックスRP）などが挙げられる。

<リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩>

1. リン酸第一塩

【0056】

【化19】



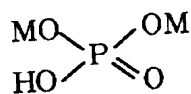
(19)

Mは、Na、Kなどのアルカリ金属、またはアンモニウム基である。以下、同様である。

2. リン酸第二塩

【0057】

【化20】

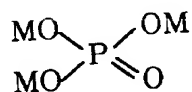


(20)

3. リン酸第三塩

【0058】

【化21】

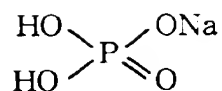


(21)

リン酸第二塩の具体例としては、例えば、式(22)で表されるリン酸二水素ナトリウム（リン酸2水素Na）が挙げられる。

【0059】

【化22】



(22)

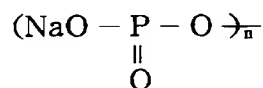
上記以外の各種リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩も使用することができる。また、同一のリン酸化合物にアルカリ金属とアンモニウム基が結合した混合塩も使用することができる。

その他のリン酸化合物のアルカリ金属塩の具体例としては、例えば、

式 (23)

【0060】

【化23】



(23)

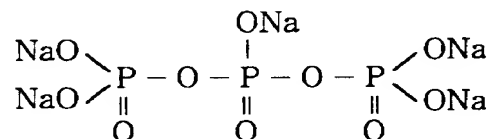
(nは、通常3～16であり、n=6の場合、ヘキサメタリン酸ナトリウムである。)

で表されるメタリン酸ナトリウム、

式 (24)

【0061】

【化24】



(24)

で表されるトリポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。

また、リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩としては、リン酸カリウム、リン酸水素アンモニウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウムなどが挙げられる。

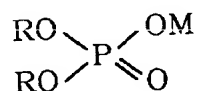
<リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物>

#### 1. ジアルキルリン酸塩

【0062】

【化25】





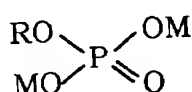
(25)

Rとしては、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、前述の如き疎水基などがあり、Mとしては、アルカリ金属、アンモニウム基がある。以下、同様である。

## 2. モノアルキルリン酸二塩

【0063】

【化26】



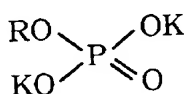
(26)

これらの化合物の具体例としては、例えば、

式(27)

【0064】

【化27】



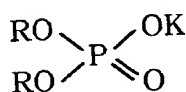
(27)

で表されるモノアルキルリン酸二カリウム塩、

式(28)

【0065】

【化28】



(28)

で表されるジアルキルリン酸カリウムなどが挙げられる。

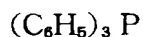
この化合物の具体例としては、ピロリン酸カリウム2-エチルヘキシルエステル、ピロリン酸ナトリウム2-エチルヘキシルエステルなども挙げられる。

## <ホスフィン化合物>

ホスフィン化合物としては、例えば、式(29)

【0066】

【化29】



(29)

で表されるトリフェニルホスフィンを挙げることができる。

## 【0067】

本発明で使用するリン含有化合物としては、リン酸エステル系界面活性剤（防錆剤）、リン酸、リン酸二水素ナトリウムなどが特に好ましい。

本発明で重合防止剤として組み合わせて使用する化合物（a）及びリン含有化合物（b）は、いずれも安定で、炭化水素混合物や抽出溶媒に対する溶解性に優れ、多くの場合、液体であるため、取扱性が良好である。また、本発明の重合防止剤は、多くの場合、耐蝕性に優れており、装置の腐食し難いことに加えて、鉄錆によるポップコーンポリマーの生成をも抑制することができる。

化合物（a）とリン含有化合物（b）との使用割合（重量比）は、通常、1：99～99：1、好ましくは25：75～75：25、より好ましくは35：65～65：35、最も好ましくは45：55～55：45である。

## 【0068】

本発明の重合防止剤（a + b）を使用する方法としては、共役ジエンを含有する炭化水素混合物から共役ジエンを分離精製するプロセスで使用する場合には、例えば、①抽出蒸留に供給する共役ジエンを含有する炭化水素混合物に添加する方法、②抽出溶媒に添加する方法、③抽出蒸留塔内で炭化水素混合物と抽出溶媒との混合物に添加する方法などがある。重合防止剤は、抽出蒸留塔（第1抽出蒸留塔）の抽出溶媒供給段よりも上段の抽出蒸留塔の側部、抽出蒸留塔塔頂部の凝縮器の入口または出口から、連続的に供給することが好ましい。また、重合防止剤は、必要に応じて、第2抽出蒸留塔、その他の分別蒸留塔にも供給することができる。供給法としては、重合防止剤を炭化水素混合物や抽出溶媒に所定量を溶解した溶液をスプレーしたり、滴下するなどの方法がある。

## 【0069】

重合防止剤（a + b）の使用割合は、重合防止効果を奏しうる量（重合禁止量）であればよいが、共役ジエンを含有する炭化水素混合物と抽出溶媒の合計重量量に対して、通常、0.1～2, 000ppm、好ましくは50～1, 000p

ppmである。

抽出蒸留に際し、酸素が多量に存在すると、凝縮器などに重合体が生成して付着し、装置を汚す。酸素の混入は避け難いので、例えば、抽出蒸留塔塔頂から出てくる気相中の酸素濃度が、通常1~300ppm、好ましくは5~200ppm、より好ましくは5~100ppm程度となるように、酸素捕捉剤を抽出溶媒に添加するなどして調整することが好ましい。

#### 【0070】

本発明の重合防止剤は、ガス及び液体分解操作の後、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、及びこれらの混合物などのオレフィン系炭化水素化合物を回収するプロセスにおいても、好適に使用することができる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、及びこれらの混合物から選ばれるオレフィン系化合物と、その他の不飽和オレフィン系炭化水素化合物とを含有する有機供給流れを、前記オレフィン系化合物の塔頂流れとその他の不飽和オレフィン系炭化水素化合物を含有する塔底流れとに分離させるプロセスにおいて、本発明の重合防止剤を有機供給流れの中に添加して使用する。重合防止剤(a+b)の使用割合は、有機供給流れの重量を基準として、通常、0.1~2,000ppmの範囲から選ばれる。

#### 【0071】

また、本発明の重合防止剤は、共役ジエンまたは共役ジエンと共重合可能な単量体などとの単量体混合物に添加して使用することができる。この場合も、重合防止剤(a+b)の使用割合は、単量体または単量体混合物の重量を基準として、通常、0.1~2,000ppmの範囲から選ばれる。

本発明の重合防止剤を使用するに当たり、本発明の目的を損なわない範囲内において、その他の重合禁止剤、連鎖移動剤、酸素捕捉剤などを使用することができる。本発明の重合防止剤は、両者を混合して使用することができるが、別々に前記の如き各種系中に添加することもできる。

#### 【0072】

#### 【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

## 【0073】

## [実施例 1]

精製したイソブレン（純度 99.3%）のジメチルホルムアミド（DMF）溶液（イソブレン濃度 = 15 重量%）20 g を、100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計 180 ppm（60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加）、亜硝酸ナトリウムを 90 ppm、及びリン酸 2 水素ナトリウム 90 ppm を仕込み、密閉した後、100℃で 3 日間反応させた。酸素は、反応を加速させるために入れている。

反応後、内容物を濾紙で濾過し、濾紙上に残ったものを乾燥したものを「ポリマー」とし、濾液を乾燥して残ったものを「ハイボイル」（表中、HB と略記）とした。両方とも主としてイソブレンが重合した重合体であり、「ハイボイル」は、比較的重合度が低く、溶媒可溶性であるため、ゴム状ポリマーに相当する。ポリマー及びハイボイルの量を測定し、イソブレン量に対する割合（重量%）を算出した。結果を表 1 に示す。

## 【0074】

## [実施例 2、及び比較例 1～4]

重合防止剤の種類と添加量を表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様に操作した。ただし、比較例 1 では、重合防止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例 2～4 及び実施例 2 においても、実施例 1 と同様に、180 ppm の酸素を添加した。結果を表 1 に示す。

## 【0075】

## 【表 1】

表 1

	重合防止剤	ポリマー (%)	HB (%)	合計 (%)
比較例 1	酸素 (180ppm)	0.46	0.21	0.67
比較例 2	リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.03	0.27	0.30
比較例 3	亜硝酸 Na (90ppm)	0.02	0.14	0.16
比較例 4	亜硝酸 Na (180ppm)	0.02	0.12	0.14
実施例 1	亜硝酸 Na (90ppm) / リン酸 2 水素 Na (90ppm)	0.01	0.06	0.07
実施例 2	亜硝酸 Na (180ppm) / リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.01	0.06	0.07

表 1 の結果から明らかなように、重合防止剤として、化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 1 ~ 2)、比較例 1 ~ 4 の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

【0076】

[実施例 3]

精製したブタジエン (純度 99.2%) の DMF 溶液 (ブタジエン濃度 = 15 重量%) 20g を 100 ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計 180 ppm (60 ppm を 8 時間ごとに 3 回添加)、亜硝酸ナトリウムを 120 ppm、及びリン酸 2 水素ナトリウム 120 ppm を仕込み、密閉した後、100℃ で 3 日間反応させた。

反応後、内容物を濾紙で濾過し、濾紙上に残ったものを乾燥したものをポリマーとし、濾液を乾燥して残ったものをハイボイル (HB) とした。結果を表 2 に示す。

【0077】

[比較例 5 ~ 6]

重合防止剤の種類と添加量を表 2 に示すように変更したこと以外は、実施例 3 と同様に操作した。ただし、比較例 5 では、重合防止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例 6 においても、実施例 3 と同様に、180 ppm の酸素

を添加した。結果を表2に示す。

【0078】

【表2】

表 2

	重合防止剤	ポリマー (%)	HB (%)	合計 (%)
比較例5	酸素 (180ppm)	0.29	0.08	0.37
比較例6	亜硝酸Na (120ppm)	0.05	0.12	0.17
実施例3	亜硝酸Na (120ppm) / リン酸2水素Na (120ppm)	0.01	0.08	0.09

表2の結果から明らかなように、重合防止剤として、化合物(a)とリン含有化合物(b)を併用することにより(実施例3)、比較例5～6の結果と比較して、ブタジエンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

【0079】

【実施例4】

精製したブタジエン(純度99.2%)のDMF溶液(ブタジエン濃度=15重量%)20gを100ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計180ppm(60ppmを8時間ごとに3回添加)、亜硝酸ナトリウムを90ppm、及びリン酸2水素ナトリウム90ppmを仕込み、密閉した後、100℃で3日間反応させた。

反応後、内容物を濾紙で濾過し、濾紙上に残ったものを乾燥したものをポリマーとし、濾液を乾燥して残ったものをハイボイル(HB)とした。結果を表3に示す。

【0080】

【比較例7～8】

重合防止剤の種類と添加量を表3に示すように変更したこと以外は、実施例4と同様に操作した。ただし、比較例7では、重合防止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例8においても、実施例4と同様に、180ppmの酸素を添加した。結果を表3に示す。

【0081】

【表3】

表 3

	重合防止剤	ポリマー (%)	HB (%)	合計 (%)
比較例7	酸素 (180ppm)	0.29	0.06	0.35
比較例8	亜硝酸 Na (90ppm)	0.04	0.09	0.13
実施例4	亜硝酸 Na (90ppm) / リン酸 2 水素 Na (90ppm)	0.01	0.05	0.06

表3の結果から明らかなように、重合防止剤として、化合物(a)とリン含有化合物(b)を併用することにより(実施例4)、これらの化合物の添加量が少ない場合であっても、比較例7~8の結果と比較して、ブタジエンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

【0082】

## 【実施例5】

精製したイソプレンのDMF溶液(イソプレン濃度=15重量%)20gを、100ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計180ppm(60ppmを8時間ごとに3回添加)、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを180ppm、及びリン酸2水素ナトリウム180ppmを仕込み、密閉した後、100℃で3日間反応させた。

反応後、内容物を濾紙で濾過し、濾紙上に残ったものを乾燥したものをポリマーとし、濾液を乾燥して残ったものをハイボイル(HB)とした。結果を表4に示す。

【0083】

## 【実施例6、及び比較例9~12】

重合防止剤の種類と添加量を表4に示すように変更したこと以外は、実施例5と同様に操作した。ただし、比較例9では、重合防止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例10~12及び実施例6においても、実施例5と同様、180ppmの酸素を添加した。結果を表4に示す。

【0084】

【表4】

表 4

	重合防止剤	ポリマー (%)	HB (%)	合計 (%)
比較例 9	酸素 (180ppm)	0.39	0.19	0.58
比較例 10	リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.02	0.29	0.31
比較例 11	4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジノ-1- チン (180ppm)	0.37	0.06	0.43
比較例 12	4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジノ-1- チン (180ppm)	0.22	0.06	0.28
実施例 5	4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジノ-1- チン (180ppm) / リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.02	0.06	0.08
実施例 6	4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルペリジノ-1- チン (180ppm) / リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.01	0.05	0.06

表4の結果から明らかなように、重合防止剤として、化合物(a)とリン含有化合物(b)を併用することにより(実施例5~6)、比較例9~12の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

【0085】

## [実施例7]

精製したイソプレンのDMF溶液(イソブレン濃度=15重量%)20gを、100ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計180ppm(60ppmを8時間ごとに3回添加)、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩を180ppm、及びリン酸2水素ナトリウム180ppmを仕込み、密閉した後、100℃で3日間反応させた。

反応後、内容物を濾紙で濾過し、濾紙上に残ったものを乾燥したものをポリマーとし、濾液を乾燥して残ったものをハイボイル(HB)とした。結果を表5に示す。



【0086】

[比較例 13~15]

重合防止剤の種類と添加量を表5に示すように変更したこと以外は、実施例7と同様に操作した。ただし、比較例13では、重合防止剤を添加せずに、酸素のみを加えた。また、比較例14~15においても、実施例7と同様、180ppmの酸素を添加した。結果を表5に示す。

【0087】

【表5】

表 5

	重合防止剤	ポリマー (%)	HB (%)	合計 (%)
比較例 13	酸素 (180ppm)	0.22	0.06	0.28
比較例 14	リン酸2水素Na (180ppm)	0.13	0.24	0.37
比較例 15	ニトロフェニルヒドロキシルアミンモニウム塩 (180ppm)	0.26	0.07	0.33
実施例 7	ニトロフェニルヒドロキシルアミンモニウム塩 (180ppm) / リン酸2水素Na (180ppm)	0.09	0.05	0.14

表5の結果から明らかなように、重合防止剤として、化合物(a)とリン含有化合物(b)を併用することにより(実施例7)、比較例13~15の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

【0088】

[実施例 8]

精製したイソプレンのDMF溶液(イソプレン濃度=15重量%) 20gを、100ミリリットルの耐圧ガラス容器に入れ、酸素を合計180ppm(60ppmを8時間ごとに3回添加)、亜硝酸ナトリウム180ppm、及びリン酸2水素ナトリウム180ppmを仕込み、密閉した後、100℃で3日間反応させた。

反応後、内容物を濾紙で濾過し、濾紙上に残ったものを乾燥したものをポリマ

ーとし、濾液を乾燥して残ったものをハイボイル (HB) とした。結果を表 6 に示す。

【0089】

〔実施例 9〕

リン酸 2 水素ナトリウムに代えて、花王社製ペレックス RP (リン酸トリアルキルエステル；セスキポリオキシエチレンー 2-エチルヘキシルホスフェート) を用いたこと以外は、実施例 8 と同様に実施した。結果を表 6 に示す。

【0090】

〔実施例 10〕

リン酸 2 水素ナトリウムに代えて、トリス (ノニルフェニル) ホスファイトを用いたこと以外は、実施例 8 と同様に実施した。結果を表 6 に示す。

【0091】

〔比較例 16〕

重合防止剤を使用せずに、酸素のみを添加したこと以外は、実施例 8 と同様に実施した。結果を表 6 に示す。

【0092】

〔比較例 17〕

重合防止剤として亜硝酸ナトリウム 180 ppm を添加したこと以外は、実施例 8 と同様に実施した。結果を表 6 に示す。

【0093】

【表 6】

表 6

	重合防止剤	ポリマー (%)	HB (%)	合計 (%)
比較例 16	酸素 (180ppm)	0.41	0.08	0.49
比較例 17	亜硝酸 Na (180ppm)	0.03	0.13	0.16
実施例 8	亜硝酸 Na (180ppm) / リン酸 2 水素 Na (180ppm)	0.01	0.05	0.06
実施例 9	亜硝酸 Na (180ppm) / ペレックス RP (180ppm)	0	0.06	0.06
実施例 10	亜硝酸 Na (180ppm) / トリス(ニルフェニル)ホスファイト (180ppm)	0.01	0.07	0.08

表 6 の結果から明らかなように、重合防止剤として、化合物 (a) とリン含有化合物 (b) を併用することにより (実施例 8 ~ 10)、比較例 16 ~ 17 の結果と比較して、イソプレンの重合が顕著に抑制されたことが分かる。

【0094】

本発明によれば、下記の好ましい態様が提供される。

1. 化合物 (a) が、立体障害性アミンのニトロキシル化合物、立体障害性アミンのヒドロキシル化合物、亜硝酸塩、安定な遊離ラジカルをもつ窒素酸化物、または N, N-ジ低級アルキルヒドロキシルアミンと有機酸との反応物である前記の重合防止剤。

2. 化合物 (a) が、亜硝酸ナトリウム、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、またはニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩である前記の重合防止剤。

3. リン含有化合物 (b) が、①リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ジホスホン酸、次リン酸、ニリン酸、トリポリリン酸、及びメタリン酸からなる群より選ばれるリン酸化合物、②リン酸化合物のエステル化物、③リン酸化合物のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、④リン酸化合物にエステル結合及びアルカリ金属塩結合またはアンモニウム塩結合を導入した化合物、及び⑤ホスフィン化合

物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン含有化合物である前記の重合防止剤。

4. 共役ジエンを含有する炭化水素混合物から抽出蒸留を含む蒸留操作を行うことにより共役ジエンを分離精製する際に、重合防止剤として、化合物(a)とリン化合物(b)とを存在させて蒸留操作を行う前記の重合防止方法。

【0095】

【発明の効果】

本発明によれば、共役ジエンを含有する炭化水素混合物などに添加することにより、共役ジエンの重合を極めて高水準で抑制することができる重合防止剤が提供される。本発明の重合防止剤を使用することにより、不都合な早期重合を防止し、さらには、ポップコーンポリマーやゴム状ポリマーの生成を顕著に抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

C4炭化水素留分から精製1, 3-ブタジエンを得るための抽出蒸留を含む蒸留工程を示すフロー図である。

【符号の説明】

A: 第1抽出蒸留塔

B: プレ放散塔

C: 第1放散塔

D: 圧縮器

E: 第2抽出蒸留塔

F: ブタジエン回収塔

G: 第2放散塔

H: 第1分別蒸留塔

I: 第2分別蒸留塔

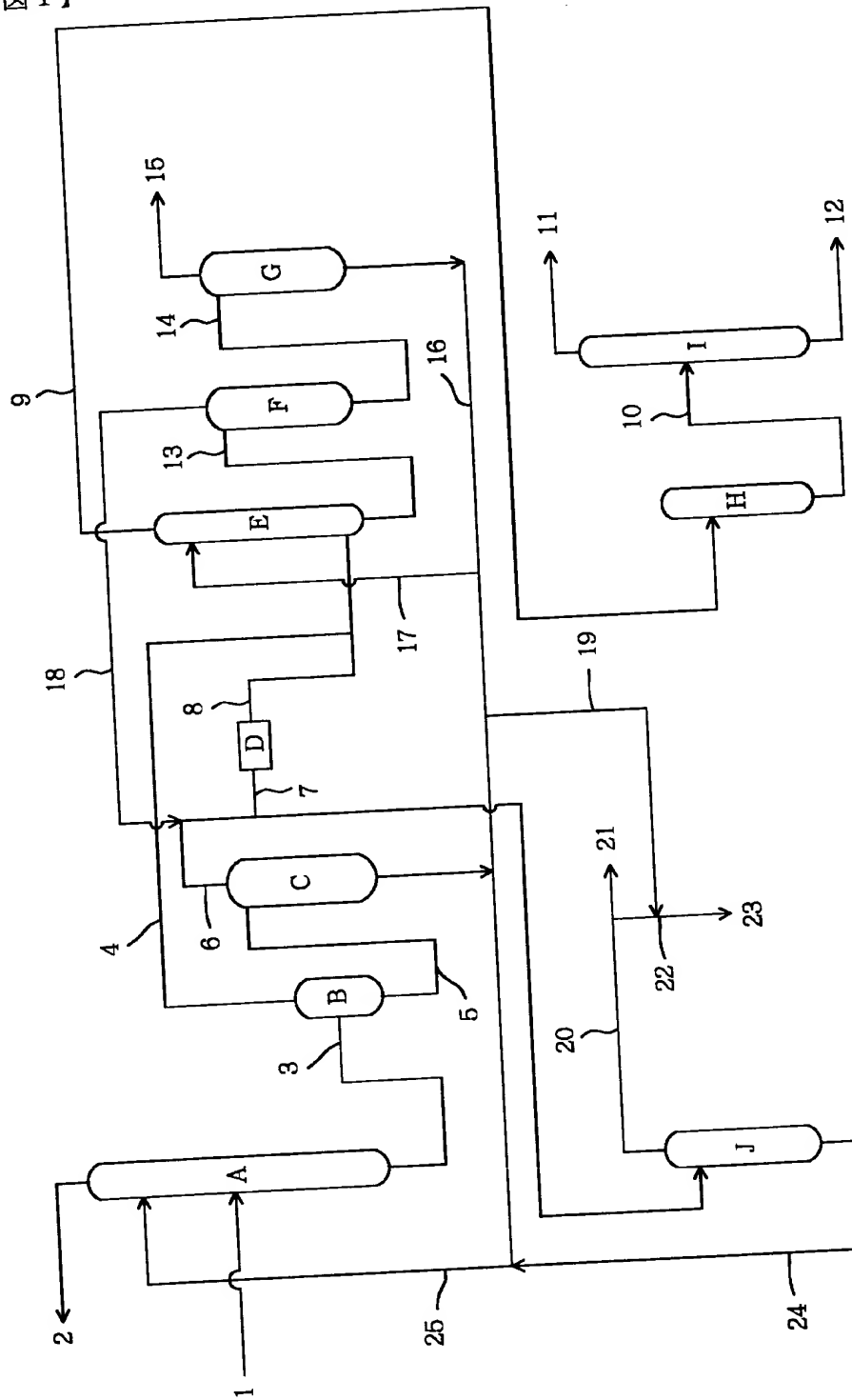
J: 溶媒精製塔

21~44: 管(ライン)

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 共役ジエンを含有する炭化水素混合物等処理、貯蔵などする際に、共役ジエンの（共）重合を高度の水準で防止するための新しい重合防止剤を提供すること。

【解決手段】 分子中にNOラジカルをもつ化合物、及びNOラジカルを形成可能な前駆体化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物（a）と、リン含有化合物（b）との組み合わせからなる共役ジエンの重合防止剤、該重合防止剤を用いた共役ジエンの重合防止方法、該重合防止剤と共役ジエンを含有する重合防止性組成物。

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

【住所又は居所】

【氏名又は名称】

【代理人】

【識別番号】

【住所又は居所】

【氏名又は名称】

000229117

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

日本ゼオン株式会社

申請人

100093528

東京都荒川区東日暮里3丁目43番8号 ビジュー  
ル・シティー401号

西川 繁明

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏 名 日本ゼオン株式会社